

DERWENT-ACC-NO: 1986-018517

DERWENT-WEEK: 198603

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Purificn. of bisphenol alkylene oxide adducts
- by treatment with magnesium silicate and/or
magnesium aluminate

PATENT-ASSIGNEE: TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD[TAKT]

PRIORITY-DATA: 1985JP-0065507 (May 16, 1984) , 1976JP-0103469 (August 30, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 60243036 A	December 3, 1985	N/A
005 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 60243036A	N/A	1985JP-0065507
May 16, 1984		

INT-CL (IPC): C07C041/36, C07C043/23

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60243036A

BASIC-ABSTRACT:

Bisphenol alkylene-oxide adduct in which one mole of alkylene-oxide adduct to one hydroxy group, is prepared in presence of basic tertiary alkyl amine as catalyst by method (1) or (2). (1) Addn. is carried out in organic solvent, then reaction mixture may be or not neutralized to prepare solution of adduct. (2) Addn. is carried out in absence of organic solvent then tertiary amine is neutralised and washed out with water.

USE/ADVANTAGE - By treatment with magnesium silicate and/or magnesium

aluminate, thermal stability of bisphenol alkylene-oxide adduct(s) is improved markedly. Amount used of magnesium silicate and/or magnesium aluminate is 0.1-5.0 W/W%, esp. 0.5-2.0 W/W% of bisphenol alkylene-oxide adduct. Generally

addn. of alkylene-oxide to bisphenol(s) is carried out in organic solvent, and

soln. is treated with magnesium silicate and/or magnesium aluminate, and the adduct is obtd. by distilln. off solvent or crystallisation.

Bisphenol alkylene-oxide adduct in which one mole of alkylene-oxide adduct to one hydroxy group, is prepared in presence of basic tertiary alkyl amine as catalyst by method (1) or (2). (1) Addn. is carried out in organic solvent, then reaction mixture may be or not neutralized to prepare solution of adduct. (2) Addn. is carried out in absence of organic solvent then tertiary amine is neutralised and washed out with water.

USE/ADVANTAGE - By treatment with magnesium silicate and/or magnesium aluminate, thermal stability of bisphenol alkylene-oxide adduct(s) is improved

markedly. Amount used of magnesium silicate and/or magnesium aluminate is

0.1-5.0 W/W%, esp. 0.5-2.0 W/W% of bisphenol alkylene-oxide adduct. Generally

addn. of alkylene-oxide to bisphenol(s) is carried out in organic solvent, and

soln. is treated with magnesium silicate and/or magnesium aluminate, and the

adduct is obtd. by distilln. off solvent or crystallisation.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60243036A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0 Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PURIFICATION BISPHENOL ALKYLENE OXIDE ADDUCT TREAT MAGNESIUM

SILICATE MAGNESIUM ALUMINATE

DERWENT-CLASS: E14

CPI-CODES: E10-E04C; N05-D;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

G013 G019 G100 H4 H402 H482 H5 H542 H582 H583
H584 H8 M1 M121 M132 M150 M280 M311 M312 M313
M321 M322 M323 M331 M332 M340 M342 M383 M392 M393
M414 M510 M520 M532 M540 M720 M903 N163 Q110

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-007782

⑫公開特許公報(A) 昭60-243036

⑬Int.Cl.¹C 07 C 43/23
41/36

識別記号

庁内整理番号

⑭公開 昭和60年(1985)12月3日

7419-4H
7419-4H

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮発明の名称 ピスフェノール類アルキレンオキサイド付加物の処理方法

⑯特 願 昭60-65507

⑰出 願 昭51(1976)8月30日

⑱特 願 昭51-103469の分割

⑲発明者 今村繁	愛知県宝飯郡御津町西方揚浜5の8
⑲発明者 鈴木彰	蒲郡市松原町20の12
⑲発明者 杉浦文俊	蒲郡市竹谷町作間26の5
⑲発明者 松枝弘一	豊橋市牛川町先原44の2
⑳出願人 竹本油脂株式会社	蒲郡市港町2番5号
㉑代理人 弁理士入山宏正	

明細書

1. 発明の名称

ピスフェノール類アルキレンオキサイド付加物の処理方法

2. 特許請求の範囲

1 塩基性第三級アルキルアミン触媒の存在下、ピスフェノール類の各水酸基に各1個づつのアルキレンオキサイドを付加反応させた次の(1)又は(2)に、ケイ酸マグネシウム及び/又はアルミニ酸マグネシウムを加えて処理することを特徴とするピスフェノール類アルキレンオキサイド付加物の処理方法。

(1) 有機溶媒の存在下に付加反応させ、これを中和するか又は中和しないで得た前記有機溶媒溶液。

(2) 無溶媒で付加反応させ、次いで残存する塩基性第三級アルキルアミン触媒を中和し、そして水洗したもの。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、ハロゲン化されていないピスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物(以下、単に付加物と略記する)の処理方法に関し、更に詳しくは該付加物の耐熱性、特に高温における耐色劣化性を向上させることができる処理方法に関する。

ピスフェノールA[2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン]やピスフェノールS[2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン]等、これらのハロゲン化されていないピスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物は、ポリエステル樹脂、ポリエステル繊維に優れた耐熱性や難燃性等を付与し、これらのポリマーの物性を改善するための共重合成分として使用されることがよく知られているが、該付加物を共重合成分として使用するためには、それ自体の純度が高いことが必要であることはいうまでもないが、それ以上に熱的に高度に安定であることが特に要求され、またそれ自体の耐色が少ないととも要求される。これらの要求全てが充分に満たされない場合

には、ポリマーの重合工程において重合時の各種のトラブル、ポリマーの着色劣化を誘起し、製品価値の高い共重合ポリマーを得ることはできない。

ところで該付加物は一般に、塩基性触媒を用いてビスフェノール類の各水酸基に各1個づつのアルキレンオキサイドを付加せしめて合成される。そして該付加反応は、通常110～160℃で行なわれ、この際無溶媒で行なうこともあるが、ビスフェノール類は一般に融点が高く、またこの反応温度では固状のものが多いので、該付加反応を容易に進行させるために有機溶媒を用い、これに溶解或いは分散させて行なうことが多い。該有機溶媒としてはアルキレンオキサイドと反応性の低い活性水素を持たないものが一般に使用されるが、これらの有機溶媒存在下でアルキレンオキサイド付加反応を行なった後、反応溶液を冷却して目的とする付加物の結晶を析出させるか、或いは有機溶媒を留去して目的とする付加物を得ている。

しかし、このようにして得た付加物は、一般にアルキレンオキサイドの付加反応に用いたアミン

等の塩基性触媒、および反応中に副生した微量の不純物等を含んでおり、製品の色相が濃く、とりわけ加熱による着色劣化が著しいという重大な欠陥がある。

<従来の技術、その問題点>

従来、上述の如き触媒や微量の不純物等を除去し、製品自体の色相を改善するために、下記のような方法が提案されている。すなわち、1)有機溶媒を用い再結晶を繰返し行なって精製する方法、2)有機酸または無機酸を用い塩基性触媒を中和し、触媒中和物や微量不純物を水洗除去する方法(特開昭50-105638)、3)活性炭を用い微量の着色不純物を吸着除去する方法(特開昭49-54494)および前記1)～3)の方法を組み合せた方法等である。

ところが、上記した各方法により、前述の付加物を精製処理して得られた製品は、色相に関してはほぼ満足すべき品質のものも得られるが、高温における耐着色劣化性などの耐熱性に関しては、未だ実用上著るしく不充分であるという問題点が

あり、更に一層の品質改善、特にその耐熱性改善が強く望まれているのである。

<発明が解決しようとする問題点、その解決手段>

本発明は、叙上の如き従来の精製方法による問題点、すなわち精製後の製品自体の色相が良好であることを当然の前提として、該製品の高温における耐着色劣化性等の耐熱性が劣るという問題点を解決する工業上有利な精製処理方法を提供するものである。

しかして本発明は、塩基性第三級アルキルアミン触媒の存在下、ビスフェノール類の各水酸基に各1個づつのアルキレンオキサイドを付加反応させた次の(1)又は(2)に、ケイ酸マグネシウム及び/又はアルミニウムマグネシウムを加えて処理することを特徴とするビスフェノール類アルキレンオキサイド付加物の処理方法に係る。

- (1) 有機溶媒の存在下に付加反応させ、これを中和するか又は中和しないで得た前記有機溶媒溶液。

(2) 無溶媒で付加反応させ、次いで残存する塩基性第三級アルキルアミン触媒を中和し、そして水洗したもの。

本発明において、処理対象となる付加物は、ハロゲン化されていないフェノール類の2分子が特定の連結基によって結合されたビスフェノール類の各水酸基に各1個づつのアルキレンオキサイドが付加されて得られる化合物群であるが、該付加物は、前述したようなビスフェノールAやビスフェノールS、更にはビスフェノールF〔ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン〕等に、塩基性第三級アルキルアミン触媒の存在下、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させたもので、この場合の塩基性第三級アルキルアミン触媒は、上記のようなビスフェノール類の各水酸基へ、上記のようなアルキレンオキサイドを各1個づつ付加させるに好適なものである。

本発明の実施に当たっては、上記の如く得た付加物を含む系又は該付加物それ自身にケイ酸マグネシウム及び/又はアルミニウムマグネシウムを添

加し、一定の温度下で攪拌しながら処理を施し、次いで汎過を行なって添加物を除去するが、具体的にこのような添加物による処理の対象となるのは次の(1)又は(2)である。

- (1) 有機溶媒の存在下に前記付加反応をさせ、これを中和するか又は中和しないで得た有機溶媒溶液。
- (2) 無溶媒で前記付加反応をさせ、次いで残存する塩基性第三級アルキルアミン触媒を中和し、そして水洗したもの。

而して前記有機溶媒の存在下に処理を行なつた場合には汎液をそのまま冷却して、結晶を析出させるか、あるいは溶媒を留去するかして、精製処理した付加物を得ることができる。

この本発明の処理は、一般には有機溶媒存在下で行なうことにより、次いで行なう添加物を汎別する操作を容易ならしめるのにより有利である。

本発明において有利に使用できる有機溶媒としては添加物による処理効果を損なわないものが望ましく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、

該有機溶媒溶液を中和及び水洗した方が、後の添加物処理で必要になる添加物量を減少させることができるために好ましい。尚、中和に使用する化合物は、特に限定するものではないが、後で除去し易く、また使い易いこと等から、リン酸が好ましい。

前記の(1)又は(2)へ添加物を加えて処理する温度については、室温から、処理時に溶媒を使用した場合には、その使用された溶媒の沸点温度までを取り得る。しかし添加物処理中に付加物の空気酸化や熱劣化を防止するためには、添加物の作用能力の極端な低下等の障害がない範囲で可能な限り低い温度で処理を行なうことが有利であり、通常は70℃から120℃の間で行なうのが好ましい。

また、処理時間に関しては特に制限はないが、目的とする効果を得るために0.5~2.0時間が適当である。

本発明で添加物処理に使用するケイ酸マグネシウム及び/又はアルミニン酸マグネシウムの使用量

シクロヘキサン等の活性水素を持たない不活性溶媒が挙げられる。

本発明における添加物による処理を有利に適用し得る方法としては、ビスフェノール類を前記した活性水素を持たない有機溶媒に溶解または分散させて、塩基性第三級アルキルアミン触媒存在下にアルキレンオキサイドを反応させて得られた反応溶液に直接前記した添加物を加えて処理する方法が挙げられる。

また、本発明による添加物処理に先立って、付加反応後に残存する塩基性触媒や付加反応によって生成する副生物を除去するために、付加反応後の系又は該付加物それ自体を無機酸又は有機酸を用いて中和し、更にその中和物等を水洗除去することは、前記(1)の場合に任意であるが、前記(2)の場合には必須である。前記(2)の場合、無溶媒で付加反応させて得た付加物等を中和及び水洗しないで添加物処理をしても、良好な結果は得られない。但し、前記(1)の場合でも、有機溶媒の存在下に付加反応させて得た付加物等を含有する

は有機溶媒の有無、使用する有機溶媒の種類、付加物の種類等によりその最適量は異なるが、一般には付加物の0.1~5.0重量%の範囲であり、好ましくは0.5~2.0重量%である。前記のケイ酸マグネシウムおよびアルミニン酸マグネシウムは単独で使用しても、また両者を併用してもよいが、それらの種類と最適添加量の選定は、付加物の精製品について所望する品質如何によって決定されるものである。また、これらの添加物はケイ酸塩、アルミニン酸塩以外の物質、例えば、活性炭、シリカゲル、無水ボウショウ、ケイソウ土等の吸着脱色剤、乾燥剤、汎過助剤等を、それらの目的のために併用しても本発明の効果が損われない範囲であれば支障はない。

<発明の効果>

以上説明した通りであるから、本発明には、付加物精製後の製品自体の色相が良好であることを当然の前提として、該製品の耐熱性、特に高温における耐着色劣化性に優れたものを得ることができ、併せて工業上極めて有利に適用できるという

効果がある。

<実施例等>

以下、本発明の構成及び効果をより明瞭にするため、実施例等を挙げる。

先ず、実施例中における試験方法について説明する。

熱劣化度

乾燥した試料 50 g を 50 ml 容量ビーカーに取り、140 °C で 1.5 時間加温して均一に溶融後、空気存在下に、200 °C で 2.0 時間加熱して着色度を肉眼で比較判定した。

製品色相 (A P H A)

溶融させた試料 100 cc を 100 ml 容量のネスラー試験管に採取する。このものをハーゼン標準溶液と比較し、製品色相を測定した。

実施例 1

ビスフェノール A 300 g、トリ-*n*-ブチルアミン 1.2 g を容量 1 l のオートクレーブに仕込み、空間部を窒素で置換した。180 °C に加温した後、攪拌しながらプロピレンオキサイド 175

トクレーブに仕込み、空間部を窒素で置換した。これを 130 ~ 140 °C に加熱し、攪拌しながらエチレンオキサイド 1.33 g を圧入して付加反応させた。6 時間熟成後、内容物を取り出し、アルミニン酸マグネシウム 9.5 g を添加して 90 ~ 100 °C で 1.0 時間攪拌後、沪過して添加剤を沪別した。次いでキシレンを減圧下に加熱留去してビスフェノール A エチレンオキサイド付加物（製品）381 g を得た。

実施例 5

実施例 4 と同様に付加反応を行ない、オートクレーブより取り出した内容物を 70 ~ 80 °C で 1 % リン酸水溶液 6.67 g により中和後、熱水 100 ml で 2 回洗浄した。次いでキシレン層にケイ酸マグネシウム 3 g を添加し、以下更に実施例 4 と同様に処理してビスフェノール A エチレンオキサイド付加物（製品）396 g を得た。

比較例 1

実施例 1 においてケイ酸マグネシウムによる処理を行なわないのでビスフェノール A のプロピレン

g を徐々に圧入して反応させた。

5.0 時間熟成後、内容物を取り出し、1 % リン酸水溶液 80 g で中和後、熱水 100 cc で 2 回洗浄した。次いで目的物である下層を取り出し、ケイ酸マグネシウム 4 g を加え 110 ~ 120 °C で 1.0 時間攪拌後、沪過してケイ酸マグネシウムを沪別して、ビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物（製品）420 g を得た。

実施例 2

実施例 1 におけるケイ酸マグネシウムに代えてアルミニン酸マグネシウムを用い同様に処理を行なって、同様の付加物（製品）420 g を得た。

実施例 3

実施例 1 におけるケイ酸マグネシウムを 2 g に減じ、更にアルミニン酸マグネシウム 2 g を加えて、同様に処理を行なって同様の付加物（製品）419 g を得た。

実施例 4

ビスフェノール A 300 g、トリ-*n*-ブチルアミン 1.0 g、キシレン 300 g を容量 1 l のオ

オキサイド付加物（比較品）422 g を得た。

比較例 2

実施例 1 におけるトリ-*n*-ブチルアミン 1.2 g を水酸化カリウム 4 g に代えて実施例 1 と同様な実験を行いビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物（比較品）410 g を得た。

比較例 3

実施例 1 と同様に付加反応を行ない、オートクレーブから取り出した内容物に直接、ケイ酸マグネシウム 4 g を添加し、以下更に実施例 1 と同様に処理してビスフェノール A プロピレンオキサイド付加物（比較品）425 g を得た。

比較例 4

実施例 4 におけるケイ酸マグネシウム 9.5 g を活性白土 9.5 g に代えた以外は全て実施例 4 と同様に行ない、ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物（比較品）374 g を得た。

比較例 5

エチレングリコール 62 g、トリ-*n*-ブチルアミン 1.2 g、カセイカリ 2 g を 8 l のオートク

レーブに仕込み、120℃に加温し、以下実施例1と同様な操作にてエチレンオキサイド4400gと反応させポリエチレングリコール粗生成物を得た、この粗生成物を実施例1で用いたケイ酸マグネシウム45gを加え実施例1と同様な操作を行ないポリエチレングリコール（比較品）4378gを得た。

各実施例及び各比較例で得られた以上の製品及び比較品について試験を行なった結果、第1表の通りであった。

この第1表の結果からも、本発明による優れた効果は明白である。

第1表

区分	APHA	熱劣化度
実施例1	35	○
	2	○
	3	○
	4	○
	5	○
比較例1	60	△
	2	△～×
	3	△
	4	×
	5	分解発煙

注) 热劣化度の評価基準は次の通り。

○：わずかな劣化しか認められない（淡黄色）

△：劣化がはっきり認められる（黄色）

×：劣化が著るしい（褐色）

特許出願人 竹本油脂株式会社

代理人 弁理士 入山宏正